

ЛЕКЦЯ 4 ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

4.1 ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ І ВЕЛИЧИНИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Об'єктами вивчення термодинаміки є система, яка перебуває у певному енергетичному стані та має певний фазовий склад, і термодинамічний процес.

Системою називається сукупність взаємодіючих речовин, які уявно або фактично відокремлені від навколишнього середовища.

Фаза – це гомогенна частина системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею розділу, при переході через який відбувається стрибкоподібне змінювання властивостей.

Термодинамічні системи (або просто системи) прийнято класифікувати за різними ознаками.

1. **За характером взаємодії з навколишнім середовищем** системи бувають:

- **ізолювані**, в яких відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем. Зазвичай вважається, що абсолютно ізолюваних систем у земних умовах не існує, але у грубому наближенні як приклад ізолюваної системи можна навести термос – за умови, що спостереження за ним ведеться дуже короткий проміжок часу;
- **закриті**, що обмінюються з навколишнім середовищем лише енергією (рис. 6.2);
- **відкриті, або незамкнуті**, які обмінюються з навколишнім середовищем і речовиною і енергією.

2. **За фазовим складом** системи поділяються на:

- **гомогенні**, що містять тільки одну фазу, наприклад, суміш газів, однорідний розплав солей чи розчин;
- **гетерогенні**, які складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею розділу, наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою: вода і гас

Стан системи описується за допомогою фізичних величин, які називаються термодинамічними параметрами.

Термодинамічні параметри – це певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінювання їх величин приводить до зміни стану всієї системи.

Термодинамічні параметри: температура, густина, концентрація, тиск, маса, об'єм, кількість речовини, тощо.

Стан системи може бути:

- **рівноважним**, якщо термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно протягом часу;
- **нерівноважним**, якщо термодинамічні параметри з часом змінюються самочинно, тобто без витрати енергії (або виконання роботи) іззовні.

Перехід системи із одного рівноважного стану в інший, при якому змінюються термодинамічні параметри, називається термодинамічним процесом.

Щоб не порушувалася термодинамічна рівновага системи з навколишнім середовищем, процес повинний здійснюватися дуже повільно, а в ідеалі – нескінченно довго. При цьому можуть змінюватися всі або окремі параметри системи. Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на типи:

- *ізобарні* ($P = \text{const}$);
- *ізохорні* ($V = \text{const}$);
- *ізотермічні* ($T = \text{const}$);
- *адіабатичні* ($Q = \text{const}$).

При сталості двох параметрів процес належить до *комбінованих*; це відбивається в його назві, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес, якщо $P, T = \text{const}$.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних *функцій стану*, або *характеристичних функцій*, які мають *дві основні особливості*:

- їх значення не залежать від способу (або шляху) досягнення даного стану системи, а визначаються лише станом самої системи, який описується за допомогою термодинамічних параметрів. Тому змінення термодинамічних функцій) дорівнює різниці значень термодинамічних параметрів у кінцевому і вихідному станах системи (змінення позначають грецькою буквою Δ – дельта);
- значення характеристичних функцій залежать від кількості (або маси) речовини, тому їх відносять до одного моля речовини.

Найчастіше застосовуються такі характеристичні функції:

внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S та енергія Гіббса G .

4.2 ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії у вигляді теплоти, світла, випромінювання, роботи тощо. Виділення енергії внаслідок взаємодії речовин доводить, що у них ця енергія існувала у захованій формі ще до реакції. Така захована енергія, яка звільнюється під час хімічних реакцій і при фізичних явищах (конденсація пари, кристалізація рідин) являє собою внутрішню енергію.

Внутрішня енергія – це функція стану, яка характеризує здатність системи до здійснення роботи або до передавання теплоти. Вона складається з усіх видів енергії системи (енергії руху та взаємодії молекул, атомів, ядер та інших частинок), за винятком кінетичної енергії руху системи як єдиного цілого і потенціальної енергії її положення.

Внутрішня енергія, як і будь-яка характеристична функція, залежить тільки від стану системи, тому *неможливо виміряти її абсолютне значення*, однак можна встановити її змінення ΔU при переході системи з одного стану в інший:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

де U_2 і U_1 – відповідно внутрішня енергія у кінцевому і початковому станах. Вимірюється внутрішня енергія у [кДж/моль].

Значення ΔU додатне ($\Delta U > 0$), якщо внутрішня енергія системи зростає ($U_2 > U_1$), і від'ємне ($\Delta U < 0$) при зменшенні внутрішньої енергії системи ($U_2 < U_1$).

Оскільки неізольована система здатна обмінюватися з навколишнім середовищем енергією у вигляді теплоти Q і роботи A , тому змінення внутрішньої енергії ΔU визначають за допомогою роботи і теплоти.

Теплота Q – це кількісна міра хаотичного руху частинок даної системи.

Енергія більш нагрітого тіла передається у формі теплоти менш нагрітому тілу. При цьому не відбувається перенесення речовини від одного тіла до іншого.

Робота A – це кількісна міра напрямленого руху частинок, або міра енергії, що передається від однієї системи до іншої за рахунок переміщення речовини під дією певних сил (наприклад, гравітаційних).

Додатними вважаються робота ($A > 0$), що виконується системою проти дії зовнішніх сил, і теплота, ($Q > 0$), яка підводиться до системи.

Теплота і робота вимірюються у джоулях [Дж] або кілоджоулях [кДж].

На відміну від внутрішньої енергії U теплота Q і робота A залежать від способу проведення процесу, тому вони не належать до характеристичних функцій.

Співвідношення між зміненням внутрішньої енергії ΔU , теплотою Q і роботою A встановлює

Перший закон термодинаміки:

теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і на її роботу над навколишнім середовищем

$$Q = \Delta U + A.$$

Перший закон термодинаміки є вираженням універсального закону збереження енергії, згідно з яким енергія не може виникати нізвідкіль і зникати нікуди, однак може перетворюватися з однієї форми в іншу.

4.3 ЕНТАЛЬПІЯ. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ

Для більшості хімічних взаємодій, які найчастіше перебігають за ізобарних умов ($P = \text{const}$), єдиним видом роботи є робота розширення:

$$A = P \cdot \Delta V,$$

де P – зовнішній тиск, $\Delta V = V_2 - V_1$ – змінення об'єму системи від початкового V_1 до кінцевого V_2 .

З урахуванням цього рівняння (6.1) за умов постійного тиску набуває вигляду:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V.$$

Якщо замість ΔU і ΔV підставити відповідні значення, одержуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1).$$

Сума $(U + P \cdot V)$ позначається через H і називається *ентальпією*.

Ентальпія – це функція стану, що за умов постійного тиску характеризує внутрішню енергію системи та її здатність до виконання роботи.

Як й інші характеристичні функції, ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення ΔH відносять до одного моля і вимірюють у [кДж/моль].

При підстановці H у рівняння (6.3) одержуємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Отже, в ізобарному процесі теплота, що підводиться до системи, дорівнює зміні ентальпії системи.

Змінення ентальпії системи називається внаслідок взаємодії речовин називається **тепловим ефектом** хімічної реакції.

Якщо у результаті реакції ентальпія системи зменшується ($H_2 < H_1$, $\Delta H < 0$), то зрозуміло, що теплота виділяється в навколишнє середовище, тобто протікає *екзотермічний процес*. І навпаки, збільшення ентальпії системи ($H_2 > H_1$, $\Delta H > 0$) внаслідок хімічної реакції свідчить про поглинання системою теплоти з оточуючого середовища і про перебіг *ендотермічного процесу*.

Згідно з першим законом термодинаміки теплота реакції не є функцією стану, оскільки залежить від способу проведення процесу, тобто від шляху переходу системи із початкового у кінцевий стан. Однак у двох випадках теплота набуває ознак характеристичної функції. По-перше, за ізобарних умов ($P = \text{const}$, $\Delta P = 0$) теплота дорівнює зміні ентальпії:

$$Q_p = \Delta H.$$

Однак хімічні реакції найчастіше відбуваються при постійному тиску, тому, крім особливо зазначених винятків, розглядають ізобарні умови, а тепловий ефект хімічної реакції називають також *ентальпією хімічної реакції* ΔH_T , де замість індекса t вказують температуру процесу.

*Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартному стані за стандартних умов, то тепловий ефект реакції називається **стандартною ентальпією хімічної реакції** ΔH_{298}^0 .*

Стандартними умовами вважаються: $T = 298\text{K}$ (або $t = 25^\circ\text{C}$) і $P = 10^5$ Па, а стандартні стани наведені у табл.4.1. Необхідно пам'ятати, що стандартні стани речовин не залежать від температури.

Таблиця 4.1– Умови стандартного стану речовини

Стан речовини	Ознаки стандартного стану речовин
Проста тверда речовина	Кристалічний стан
Проста рідка речовина	Хімічно чиста рідина
Газоподібна речовина	Парціальний тиск 10^5 Па
Розчинена речовина	Концентрація 1 моль/л

Тепловий ефект реакції $\Delta H_{x.p.} < 0$ залежить від декількох чинників, у тому числі:

- агрегатний (чи фазовий) стан вихідних речовин і продуктів реакції;
- температура. Для хімічних реакцій змінення теплового ефекту в межах температур і тисків, що мають практичне значення, відносно невелике, тому для не дуже точних розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним, тобто $\Delta H_T \sim \Delta H^0_{298}$;
- умови перебігу реакції – при сталому тиску чи при сталому об'ємі.

Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук, стійких за умов 298K і 10^5Па , називається **ентальпією**, або **теплотою утворення цієї речовини**.

Ентальпію утворення позначають $\Delta H_{утв}$ або ΔH_f , де індекс **f** походить від початкової букви англійського слова *formation*.

Ентальпію утворення простих речовин, стійких за умов 298K і 10^5Па , вважають такою, що дорівнює нулю:

$$\Delta H_{утв(\text{простої реч-ни})} = 0.$$

Якщо одна і та сама проста речовина може перебувати у різних станах, то нульове значення ΔH_f має фаза або модифікація, найстійкіша при 298K і 10^5Па , наприклад, газоподібний кисень, рідкий бром, білий фосфор, біле оливо, ромбічна сірка.

Теплові ефекти реакцій утворення речовин за стандартних умов називаються **стандартними ентальпіями утворення** $\Delta H^0_{утв,298}$, (або $\Delta H_{f,298}$).

Значення $\Delta H^0_{f,298}$ для декількох тисяч сполук наведені у термохімічних довідниках в.

Таблиця 4.2 – Зразок таблиці Термодинамічні функції речовин

Сполука	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	ΔG^0_{298} , кДж/моль
$C_{(\text{графіт})}$	0	5,7	0
$C_{(\text{алмаз})}$	1,8	2,4	2,8
$CH_{4(g)}$	-74,6	186,2	-50,8
$C_2H_{2(g)}$	226,7	200,8	209,2
$C_2H_{4(g)}$	52,3	219,4	68,1
$Ti_{(кр)}$	0	30,6	0
$TiO_{2(кр)}$	-943,9	50,3	-888,6
$ZnO_{(кр)}$	-350,6	43,6	-320,7
$ZnS_{(кр)}$	-205,4	57,7	-200,7
$ZnCl_{2(кр)}$	-415,1	111,5	-369,4

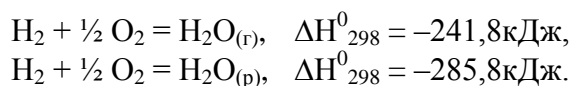
4.4 ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЇ

Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

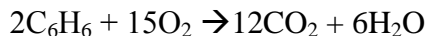
Для термохімічних розрахунків використовують *термохімічні рівняння*.

Термохімічними називаються *рівняння реакцій*, в яких вказуються агрегатні (чи фазові) стани речовин і тепловий ефект реакції, а коефіцієнтами перед формулами сполук позначається не число молекул, а кількість речовини.

Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: *г* – газоподібний, *р* – рідкий, *т* – твердий, *кр* – кристалічний, *р-н* – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O₂, N₂, Al₂O₃ при 298 К, то їх можна не зазначати. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте за допомогою коефіцієнтів перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини, тобто ΔH^0_{298} відносять до одного моля. У цих рівняннях допускається використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль переважно для однієї з вихідних або кінцевих речовин, наприклад, хімічному рівнянню



відповідає термохімічне рівняння, в якому відображається згоряння 1 моль бензену, вказуються агрегатні стани речовин, використовуються дробові коефіцієнти та наводиться тепловий ефект:



Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов ($P, T = \text{const}$) була встановлена на основі експериментальних досліджень і має назву

закону Гесса; тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її протікання, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Перший наслідок закону Гесса:

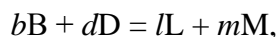
тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції, взятому з протилежним знаком

$$\Delta\text{H}_{\text{пр}} = -\Delta\text{H}_{\text{зворотн}}.$$

Другий наслідок закону Гесса:

ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

Для реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами b, d, l, m – коефіцієнти перед ними, тепловий ефект обчислюється на основі другого наслідку закону Гесса:

$$\Delta H^0_{x.p.} = l\Delta H^0_{f,L} + m\Delta H^0_{f,M} - b\Delta H^0_{f,B} - d\Delta H^0_{f,D}.$$

На основі закону Гесса можна розрахувати ентальпію утворення будь-якої речовини, якщо відомі ентальпії утворення усіх інших речовин і ентальпія хімічної реакції, наприклад, ентальпія утворення складної сполуки M обчислюється так:

$$\Delta H^0_{f,M} = (\Delta H^0_{x.p.} - l\Delta H^0_{f,L} + d\Delta H^0_{f,D} + b\Delta H^0_{f,B}) / m.$$

4.5 ЕНТРОПІЯ. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити принципово можливість чи неможливість їх перебігу, а також напрямок і межі самочинного перебігу реакцій за даних умов.

Самочинними називаються такі процеси, що перебігають без підведення енергії ззовні, тобто без виконання роботи над системою.

Як приклади самочинних фізичних процесів можна навести передавання теплоти від нагрітого тіла холодному, здатність молекул газу займати весь об'єм посудини, а приклади хімічних реакцій – утворення іржі на металах, реакція натрію з водою, розчинення солі у воді тощо.

Рушійними силами самочинного перебігу процесів є два фактори:

- прагнення системи до мінімуму енергії;
- прагнення до досягнення найбільш імовірного за даних умов стану.

Перший фактор, який одержав назву *ентальпійного*, виявляється у зміні ентальпії. Це пояснюється так: під час будь-якої хімічної реакції відбувається розрив зв'язків у молекулах вихідних реагентів, який потребує витрати енергії, і одночасно – утворення нових зв'язків у молекулах продуктів реакції, яке супроводжується виділенням енергії. Зрозуміло, що самочинно процес буде відбуватися з більшою імовірністю у тому випадку, коли витрата енергії на утворення зв'язків компенсується виграшем енергії при їх утворенні. Іншими словами, якщо енергії виділяється більше, ніж витрачається, тобто $\Delta H_{x.p.} < 0$.

І дійсно, безліч хімічних реакцій протікає самочинно з виділенням енергії і зниженням тепловмісту системи (екзотермічні процеси, $\Delta H < 0$). Виходячи із спостережень, Бертоло (1867р.) сформулював свою гіпотезу, відому нині як

Принцип самочинного перебігу хімічних реакцій:

самочинно перебігають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.

Однак, досвід свідчить, що умова $\Delta H < 0$ не може бути вичерпним критерієм, оскільки існують і самочинні ендотермічні процеси, в яких $\Delta H > 0$ (наприклад, розчинення NH_4NO_3 і KCl у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за стандартних умов не здійснюються, наприклад, синтез рідкого н-гептану C_7H_{16} або амоніаку NH_3 .

Отже, крім ентальпійного фактору, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів – це здатність частинок (молекул, йонів, атомів) до хаотичного руху, внаслідок якого система набуває *найбільш імовірного стану* і переходить із більш упорядкованого стану (індивідуальні гази) в менш упорядкований (суміш газів). Імовірність зворотного переходу в упорядкований стан, коли суміш газів самочинно розподіляється на індивідуальні гази, практично дорівнює нулю, тому що такий процес потребує затрати енергії ззовні.

Для оцінки ступеня неупорядкованості введено спеціальну термодинамічну функцію – *ентропію S*.

Ентропія – це характеристична функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Основною властивістю ентропії є її збільшення ($\Delta S > 0$) у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ($\Delta S_{\text{рівноваги}} = 0$).

На практиці мають справу з величезним числом частинок у системі, що позначається на великих значеннях термодинамічної імовірності, тому користуються не абсолютною величиною **W**, а її логарифмом **lnW**, який пов'язаний з ентропією залежністю:

$$S = k \cdot \ln W,$$

де **k** – стала Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К)

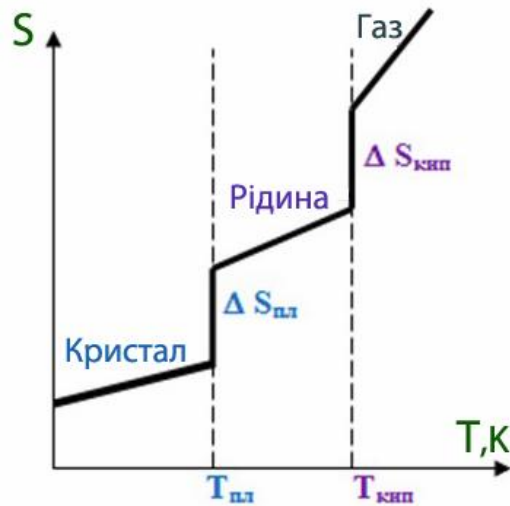
Із (6.8) видно, що ентропія, як і молярна стала **R** ($R = 8,314$ Дж/моль·К), вимірюється у [Дж/моль·К].

Ентропія речовини у стандартному стані називається стандартною ентропією S^0_{298} .

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії ΔS , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком (1911 р.) постулату, більше відомого як

Третій закон термодинаміки:
при абсолютному нулі (0К) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

У міру віддалення від абсолютного нуля при підвищенні температури зростає енергія та швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність *i*, відповідно, ентропія. При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється неупорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плавл}}$, $\Delta S_{\text{кип}}$).



Значення ентропії складним чином відображує всю сукупність властивостей сполуки. На величину ентропії речовин впливають різні фактори:

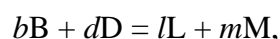
- агрегатний стан (ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний);
- молекулярна маса (ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для атомарного і молекулярного кисню та озону: $S^0_{298}(\text{O})=161 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $S^0_{298}(\text{O}_2)=205 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; $S^0_{298}(\text{O}_3)=239 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$);
- будова твердого тіла (ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною решіткою нижча за ентропію тієї самої речовини з менш упорядкованою кристалічною структурою, а ентропія речовини в аморфному стані вища, ніж ентропія цієї речовини у кристалічному стані);
- ізотопний склад (наприклад, для важкої і звичайної води: $S^0_{298}(\text{D}_2\text{O}) > S^0_{298}(\text{H}_2\text{O})$);
- будова молекул (ентропія ізомерів нормальної будови менше, ніж розгалужених, наприклад: $S^0_{298}(\text{ізобутану}) < S^0_{298}(\text{н-бутану})$).

Ентропія S – це термодинамічна функція, тому, як і для будь-якої іншої характеристичної функції, її змінення (ΔS) не залежить від шляху переходу системи з початкового у кінцевий стан, отже

Змінення ентропії ΔS під час перебігу хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за винятком суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta S_{\text{х.р}} = \sum S_{\text{ф,продуктів}} - \sum S_{\text{ф,вих.речовин}}$$

Для реакції загального вигляду



де символами B, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами b, d, l, m – коефіцієнти перед ними, змінення ентропії системи (або просто ентропії хімічної реакції) дорівнює:

$$\Delta S = (lS_{\text{ф,L}} + mS_{\text{ф,M}}) - (bS_{\text{ф,B}} + dS_{\text{ф,D}}).$$

При якісному оцінюванні змінення ентропії реакції корисно пам'ятати правило:

Оскільки ентропія речовини у газоподібному стані істотно вища, ніж у рідкому і твердому станах, то ентропія реакції додатна ($\Delta S > 0$), якщо внаслідок процесу збільшується число молей газу.

З поняттям *ентропія* зв'язаний другий закон термодинаміки, що має декілька формулювань. Для систем, в якій відсутній енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так:

Другий закон термодинаміки:
в ізольованих системах самочинно відбуваються
тільки ті процеси, що супроводжуються
зростанням ентропії.

Другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи, подібно до першого закону, а має *статистичний характер*, тобто поширюється лише на системи, які складаються з великої кількості частинок.

Хімічні реакції, які у більшості випадків відбуваються в неізольованих системах, не підлягають другому закону термодинаміки. Частина процесів перебігає зі зменшенням ентропії і супроводжується змінням внутрішньої енергії (тепловий ефект) завдяки тому, що система обмінюється енергією з навколишнім середовищем. Коли хімічні реакції відбуваються із зменшенням ентропії, то зростає ентропія навколишнього середовища. Наприклад, хімічні реакції в організмі будь-якої живої істоти супроводжуються зменшенням ентропії, тому що збільшується впорядкованість системи. Але організм одержує енергію з навколишнього середовища (повітря, харчі), внаслідок чого зростає ентропія саме навколишнього середовища.

Під час перебігу хімічних реакцій система обмінюється енергією з навколишнім середовищем, тобто вона не є ізольованою. При цьому, як правило, змінюються і ентропія і ентальпія.

Отже, в хімічних реакціях виявляються дві тенденції. Перша пов'язана з прагненням системи до утворення міцних зв'язків між частинками і виникнення більш складних сполук, що супроводжується зниженням внутрішньої енергії системи. За ізобарно-ізотермічних умов це характеризується ***ентальпійним фактором*** і виражається через ΔH (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до роз'єднування частинок, до безпорядку і зростанню ентропії. Ця тенденція характеризується ***ентропійним фактором*** і кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію $T \cdot \Delta S$ (кДж/моль).

4.6 НАПРЯМЛЕНІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. ЕНЕРГІЯ ГІББСА

Ентальпійний і ентропійний фактори, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного протікання процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об'єднує функція, яка називається ***енергією Гіббса процесу*** (ΔG) і дорівнює:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Енергія Гіббса вимірюється в [кДж/моль].

Рівняння (6.10) можна записати у вигляді:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S.$$

Із (6.11) видно, що ентальпія хімічної реакції містить дві частини. Перший член рівняння (ΔG) дорівнює максимальній роботі A_p^{\max} , яку може виконати система при рівноважному проведенні процесу за ізобарно-ізотермічних умов, тобто

Енергія Гіббса – це частина енергетичного ефекту хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу:

$$-\Delta G = A_p^{\max}.$$

Знак мінус позначає, що система здатна виконати роботу над навколишнім середовищем тільки за рахунок зменшення енергії Гіббса внаслідок реакції. Оскільки енергію Гіббса можна перетворити у роботу, то її іноді називають *вільною енергією*.

Другий член правої частини рівняння (6.11) – ентропійний фактор – являє собою частину енергетичного ефекту, яку неможливо перетворити у роботу. Ця частина розсіюється у навколишнє середовище у вигляді теплоти, тому ентропійний фактор $T\Delta S$ називають *зв'язаною енергією*.

Енергія Гіббса ΔG є критерієм самочинного перебігу хімічної реакції, тому знак перед чисельним значенням ΔG («+» чи «-») дозволяє зробити висновок про принципову можливість чи неможливість самочинного протікання реакції.

1. Зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) свідчить про те, що самочинний перебіг реакції у прямому напрямку за даних умов є *принципово можливим*.
2. Збільшення енергії Гіббса ($\Delta G > 0$) є умовою *неможливості* самочинного протікання прямої реакції за даних умов.
3. Якщо енергія Гіббса не змінюється ($\Delta G = 0$), то можливе самочинне протікання реакції як у прямому, так і у зворотньому напрямку, тобто система перебуває у *стані рівноваги*.

В стані рівноваги енергія Гіббса не змінюється, тому $\Delta G = 0$. З іншого боку енергія Гіббса визначається рівнянням ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Порівнюючи обидва рівняння, неважко визначити температуру $T_{\text{рівн}}$, при якій настає стан рівноваги

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S = 0,$$
$$\text{тому } \Delta H = T_{\text{рівн}} \cdot \Delta S,$$

звідки температура, при якій в системі настає рівновага:

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S.$$

На основі рівняння (6.13) можна обчислити температуру, вище якої відбувається змінювання знаку енергії Гіббса на протилежний і, як наслідок, змінення напрямку протікання реакції з прямого на зворотній.

Знак енергії Гіббса ΔG дозволяє визначити з достатньою вірогідністю напрямки самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями ΔH і ΔS при певній температурі. Розглянемо декілька типових випадків (табл.6.4).

1. Екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) завжди протікають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молей газоподібних речовин і, відповідно, зростає ентропія $\Delta S > 0$. При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень, $\Delta G < 0$.
2. Якщо у результаті екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) ентропія зменшується ($\Delta S < 0$), то за умов низьких температур ентальпійний фактор переважає над ентропійним ($|\Delta H| > T\Delta S$) і $\Delta G < 0$, тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури $T_{\text{рівн}}$ співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ($|\Delta H| < T\Delta S$), а енергія Гіббса набуває додатних значень ($\Delta G > 0$), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але протікає зворотна реакція.
3. Ендотермічна реакція ($\Delta H < 0$), у результаті якої зменшується ентропія ($\Delta S < 0$), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди $\Delta G > 0$.
4. Якщо внаслідок ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$) збільшується ентропія системи ($\Delta S > 0$), то за низьких температур, коли $|\Delta H| > T\Delta S$, самочинно пряма реакція відбуватися не може ($\Delta G > 0$), а за високих температур ($T > T_{\text{рівн}}$) пряма реакція протікає самочинно.

Таблиця – Вплив температури на напрямок хімічних реакцій

ΔH	ΔS	ΔG	Напрявленість реакції	Приклад реакції
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Пряма реакція відбувається самочинно за будь-якої температури	$C_{\text{графит}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	При низьких температурах самочинно відбувається пряма реакція, а при високих – зворотна	$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Пряма реакція не може відбутися самочинно ні за яких температур	$CO \leftarrow C_{\text{графит}} + \frac{1}{2}O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{рівн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{рівн}}$	При високих температурах самочинно відбувається пряма реакція, а при низьких – зворотна	$CH_4 + 2H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$

Змінення енергії Гіббса системи при утворенні одного моля сполуки із простих речовин, стійких при 298K, називається **енергією Гіббса утворення** цієї сполуки ΔG_f . Енергія Гіббса утворення простих речовин N_2 і H_2 вважається такою, що дорівнює нулю: $\Delta G_{f(\text{прост.реч.})} = 0$.

Наприклад, енергія Гіббса утворення амоніаку $\Delta G_f(NH_{3(г)})$ дорівнює енергії Гіббса реакції $\frac{1}{2} N_2 + 3/2 H_2 = NH_3$.

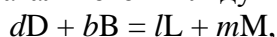
Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл.6.1), то енергія Гіббса утворення називається **стандартною енергією Гіббса** даної речовини ΔG_f^0 .

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тому її значення не залежать від шляху перебігу процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

Енергію Гіббса хімічної реакції можна обчислити як суму енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta G_{x,p} = \sum G_{f,\text{прод}} - \sum G_{f,\text{исх.вещ.в}}$$

Енергія Гіббса хімічної реакції загального вигляду



де символами В, D, L, M зашифровані формули речовин, а буквами b, d, l, m – коефіцієнти перед ними, змінення енергії Гіббса розраховується згідно з формулою:

$$\Delta G = l\Delta G_{f,L} + m\Delta G_{f,M} - d\Delta G_{f,D} - b\Delta G_{f,B}.$$

Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартною енергією Гіббса хімічної реакції** $\Delta G_{x,p}^0$, і є критерієм самочинного перебігу реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції.